

1/3 (1/1 EPODOC) - (C) EPODOC / EPO

D2 PN - ~~JP55027824~~ A 19800228

PR - JP19780098318 19780811

AP - JP19780098318 19780811

DT - I

FI - C01F7/02&D ; C01F7/30 ; C01F7/34&B ; C01F7/34&Z

PA - SUMITOMO ALUMINIUM SMELTING CO; ASAHI CHEMICAL CO

TI - PRODUCTION OF ALUMINA SOL

Continue on database WPI : Y / N ?

? Y

2/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1980-26177C [15]

PR - JP19780098318 19780811

TI - Alumina sol prodn. - by neutral reaction of aluminium cpd. and alkaline cpd. and heating alumina gel obtd. with water vapour in presence of inorganic acid

IW - ALUMINA SOL PRODUCE NEUTRAL REACT ALUMINIUM COMPOUND ALKALINE COMPOUND HEAT ALUMINA GEL OBTAIN WATER VAPOUR PRESENCE INORGANIC ACID

PA - (ASAK-N) ASAKI KAGAKU KOGYO K

- (SUMW ) SUMITOMO ALUMINIUM CO LTD

- (SUMW ) SUMITOMO ALUMINIUM SMELTING CO

PN - ~~JP55027824~~ A 19800228 DW198015 000pp

- JP62042850B B 19870910 DW198740 000pp

IC - C01F7/34

AB - J55027824 Method comprises neutralisation reacting an acidic cpd consisting of an aluminium cpd with an alkaline cpd in the liq phase to obtain an alumina gel, and heating the gel with water vapour in the presence of a monovalent inorganic acid molecular ratio of acid ion/Al

Continue: Y / N

? Y

of 0.001-0.12, to produce alumina sol.

- The Al cpd is aluminium chloride, aluminium nitrate, basic aluminium chloride, or basic aluminium nitrate. The alkaline compound is hydroxide, carbonate, bicarbonate, sulphite, borate of alkali metal, alkaline earth metal or ammonia.

- In an example, 123 pts wt aq soln contg 2.43 wt % ammonium carbonate was reacted with 100 pts wt aq soln contg 4.46 wt % basic aluminium nitrate at 10 degrees C to obtain an alumina gel.

- The gel was aged, filtered out, washed with water, and dried to obtain a dried alumina gel. The dried gel was added to nitric acid to obtain an alumina gel slurry of molecular ratio of bitric ion/Al of 0.002.

The slurry was heated at 150-160PC for 3 hours in an autoclave to produce alumina sol of high stability.

Continue on database PAJ : Y / N ?

? Y

3/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - ---JP55027824 --- A 19800228

PA - SUMITOMO ALUM SMELT CO LTD; others: 01

I - C01F7/34

TI - PRODUCTION OF ALUMINA SOL

- PURPOSE: To produce an alumina sol with superior stability on standing by subjecting an alumina gel obtd. by liquid phase neutralization to hydrothermal treatment in the presence of a monovalent inorg. acid or a water sol. Al salt thereof in an amt. regulating the molar ratio of acid residue/Al to a specified value.

- CONSTITUTION: Acidic substances at least one of which is an Al cpd. such as  $AlCl_3$  and an alkaline substance such as sodium aluminate are neutralized by liquid phase reaction at below 100, esp. about 5-50 deg.C to form an alumina gel. This gel is filtered, washed, purified, and dried until the  $Al_2O_3$  content becomes about 15-90, esp. about 55-80wt%. The dried alumina gel is then subjected to hydrothermal treatment at about 120-300, esp. about 140-200 deg.C in the presence of a monovalent inorg. acid or a water sol. Al salt thereof, e.g.

Continue: Y / N

? Y

$AlCl_3$  in an amt. regulating the molar ratio of acid residue/Al to 0.001-0.12, producing a desired alumina sol.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—27824

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 7/34

識別記号

庁内整理番号  
7106—4G

③ 公開 昭和55年(1980) 2月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

④ アルミナソルの製造法

⑦ 発明者 岸本久司

京都市伏見区納所中河原3の12

⑨ 特 願 昭53—98318

⑧ 出 願 人 住友アルミニウム製錬株式会社

⑩ 出 願 昭53(1978) 8月11日

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑪ 発明者 里和夫

⑨ 出 願 人 朝日化学工業株式会社

奈良県北葛城郡香芝町大字良福  
寺227番地24

大阪市東区北浜5丁目22番地

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナソルの製造法

2. 特許請求の範囲

1) 少なくとも一方がアルミニウム化合物である酸性物質とアルカリ性物質との液相中和反応によって得られるアルミナゲルを酸模 /  $Al_2O_3$  のモル比が  $0.001 \sim 0.12$  となる量の一個の無機酸又はこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理することを特徴とするアルミナソルの製造法。

2) 酸性のアルミニウム化合物をアルカリ性物質で中和する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3) 酸性のアルミニウム化合物が塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩基性塩化アルミ

ニウム、塩基性硝酸アルミニウム<sup>(のいずれかである)</sup>を含む特許請求の範囲第2項記載の方法。

4) アルカリ性物質がアルカリ金属、アルカリ土金属又はアンモニアの水酸化物炭酸塩、重炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩のいずれかである特許請求の範囲第2項記載の方法。

5) 液相中和反応によって得られたアルミナゲルを  $Al_2O_3$  含有率が約  $15 \sim 90$  重量% になるとく一旦乾燥して水熱処理する特許請求の範囲第1項～4項記載の方法。

6) アルミナゲルを  $Al_2O_3$  含有率が約  $55 \sim 80$  重量% になるとく乾燥する特許請求の範囲第5項記載の方法。

7) 水熱処理の際の酸模 /  $Al_2O_3$  のモル比が  $0.002 \sim 0.10$  である特許請求の範囲第1項～6項記載の方法。

### 3. 発明の詳細を説明

本発明はアルミナゾルの製造法に関する。

更に詳細には経時安定性が優れ且つ所望の粘度を有するアルミナゾルの製造法、またはこれらの性質を有する再分散性の優れたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルの製造法に関する。

現在、種々のアルミナゾル及び該ゾルを乾燥粉末化し、これを再分散させて使用することを目的とした分散性アルミナ粉末が市販されているが、いずれの製品も約10重量%以上の $Al_2O_3$ 濃度のゾルになると経時安定性が著しく劣り、数日以内にゲル化してしまふ。また低 $Al_2O_3$ 濃度のゾルの場合には大量の媒体を運搬しなければならぬとか、あるいは使用に際して多量の媒体を蒸発させなければならぬという不利が存在する。

更に既存の市販品では所望の粘度の製品が得がたく、使用に際して適当な薬剤を添加して粘度を調整しなければならぬという問題を発生することもある。

40-14292号公報)

等が提案されている。

しかしながら①の方法によって得られるアルミナゾル用粉末は再分散性が劣り、 $Al_2O_3$ 濃度が10重量%以下のアルミナゾルしか調整しがたく、しかも経時安定性が劣るという不都合を有している。さらに該特公昭40-8409号公報によれば該方法によって製造されたアルミナゲルは解膠操作の際、酸の添加量が酸根/Al(モル比)で0.15より少ないと水を添加してもゾル形態に転化せず、単にアルミナゲル粉末の分散液を与えるに過ぎないと記載している。

②の方法ではアルミン酸ソーダと炭酸ガスという特定の組合せにより得られるアルミナゲルを無機強酸でゾル化を行なうが、得られたゾルは $Al_2O_3$ 濃度が約10重量%以上となると数日間しか安定でないという不都合を有する。

特開 昭55-27824(2)

通常アルミナゾルはアルミナゲルの分散液を無機酸あるいは有機酸により解膠処理することにより製造されている。

従来アルミナゾルの製造法として

- ① アルミン酸ソーダ水溶液と水溶性アルミニウム塩溶液とをpH7~10になるようにして短時間に反応させてアルミナゲルを生成熟成させ、ついでこのアルミナゲルに一個の無機酸あるいは有機酸を酸根/Al(モル比)が0.15以上になるように添加し、均一なゾルを生成させる方法(特公昭40-8409号公報)
- ② アルミン酸ソーダ溶液中に攪拌しつつ炭酸ガスを吹込み生成したベーマイトアルミナスラリーを酸根/Al(モル比)が0.05~0.2の一個の無機強酸中に分散させる方法(英特許第1440194号明細書)
- ③ アルミナゲルの分散液を酸根/Al(モル比)0.125以上の酸の存在下に水熱処理し、ベーマイト結晶核子を有しファイバーの形態をとるアルミナゾルを製造する方法(特公明

さらに④の方法では、ゾル化時の水熱処理温度と $Al_2O_3$ 濃度の関係について、約250℃以下の温度で約10重量%以上の $Al_2O_3$ 濃度を用いると、生成物は非常に不良で不可逆的にゲル化してしまふと明言しており、また該方法によって得られた分散性アルミナ粉末を水に分散させ液状ゾルを調整する場合にもかかるアルミナ粉末がファイバー状であるためと思われるが、その $Al_2O_3$ 濃度が約10重量%以下という低濃度でさえ分散性が劣り、ゾルを効率的に得ることができないという問題がある。

水熱処理の時に使用する解離恒数が0.1以上の強一塩基性酸の酸根のアルミナ濃度に対するモル比も0.25以上、すなわち酸根/Alモル比0.125以上とはしているが、実際には相対的に高い酸濃度比を使用するものである。

以上のごとく、従来公知の方法によっては高 $Al_2O_3$ 濃度において経時安定性の優れたアルミナゾル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルの製造法は知られていな

い。

さらにこれら従来方法により製造されたアルミナゾルの粘度は各製造法に固有のものであり所望の粘度のアルミナゾルを任意に製造する方法も知られていない。

かかる状況下において本発明者は経時安定性のきわめて優れたアルミナゾル、また再分散性の優れたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルを製造する方法を見い出すべく鋭意研究を行なった結果、本願発明の方法を完成するに至った。

すなわち本発明は少なくとも一方がアルミニウム化合物である酸性物質とアルカリ性物質との液相中和反応によって得られるアルミナゲルを酸根/Alのモル比が0.001~0.12、好ましくは0.002~0.10となる量の無機酸又はこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理することにより経時安定性の優れた且つ所望の粘度を有するアルミナゾル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルの製造法を提供するものである。

酸性のアルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、ナトリウムミョウバン、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバンのごときアルミニウム塩、並びに塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムなどの塩基性アルミニウム塩等任意の可溶性の酸性アルミニウム塩を使用することができるが、一般には入手が容易な塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムなどを使用するのが適当であり、特に塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウムまたは塩基性硫酸アルミニウムが好適である。

アルカリ性のアルミニウム化合物としてはアルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸アンモニウムなどの水溶性アルミン酸

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においてアルミナゲルの水熱処理に際して共存せしめる一価の無機酸の酸根とはアルカリ性物質で中和測定することのできる酸根が存在することであって、例えば塩化アルミニウムを苛性ソーダで中和して生ずるNaOHとしての塩素イオンは本発明でいう酸根には該当しない。しかし苛性ソーダの中和反応に際して当量以下の苛性ソーダを使用したことにより残存する塩化アルミニウム又は部分的に中和された $Al(OH)_2Cl$  (x+y=3)のごとき塩基性塩化アルミニウムの塩素イオンは本発明でいう酸根として有効に働く。

本発明の実施に当り、まず少なくとも一方がアルミニウム化合物である酸性物質とアルカリ性物質、具体的には酸性のアルミニウム化合物とアルカリ性物質、酸性物質とアルカリ性アルミニウム化合物、又は酸性アルミニウム化合物とアルカリ性アルミニウム化合物との中和反応によりアルミナゲルを生成させる。

塩が挙げられる。

アルミニウム化合物以外の酸性物質としては塩酸、硝酸、硫酸、塩素酸、過塩素酸、酢酸、ギ酸などの水溶性の無機酸、有機酸など任意の酸性物質が使用でき、他方アルミニウム化合物以外のアルカリ性物質としてはアルカリ金属、アルカリ土金属又はアンモニアの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩などを用いることができ、特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどのアルカリ金属またはアンモニアの炭酸塩が適当である。

尚酸中和反応においてアルミナ以外の不溶性塩が生成してアルミナと同時に析出すると混み合えば当酸除かれる。又中和反応においては酸性物質として、酸性のアルミニウム化合物を用い、アルカリ性物質で中和する方がアルミン酸塩を酸性物質で中和するより反応形態としては望ましい。

酸中和反応によるアルミナゲル生成反応は、100℃より高い温度で反応を実施すると得られ

るゲルは結晶化が進み解離し難くなるので一般には100℃以下、好ましくは約5〜50℃の温度において実施される。このようにして生成させたアルミナゲルは必要により熟成した後、洗浄し固着する不純物を除去する。

洗浄後のアルミナゲルは常法に従って研過、乾燥により任意の $Al_2O_3$ 含有率の分散液乃至ゲル状とすることができるが、その形態は使用目的により適宜調整される。しかし低濃度のアルミナゲルを用いた場合には得られるアルミナゾルのアルミ土濃度が低くなるばかりではなく水熱処理時に膨潤、高粘性化して均質なアルミナゾルが得難くなり、逆にアルミナゲルを乾燥し過ぎても解離に長時間を要しゾル形態に転化し難くなる。従って研過、精製されたアルミナゲルは $Al_2O_3$ 含有率が約15〜90重量%、好ましくは約55〜80重量%まで自然にまたは強制的に乾燥処理して水熱処理に供するのが有効である。

かかる $Al_2O_3$ 含有率に乾燥されたアルミナゲル

ウム、硝酸アルミニウムなどが使用できるが、入手の容易な塩酸、硝酸、塩基性塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどが適当である。勿論これらの酸根は混合して使用されても何等不都合を生ずるものではない。さらに酸根/ $Al$ のモル比を該範囲内で適宜変更することにより、得られるアルミナゾルの粘度を調整することが可能である。

水熱処理に際し存在させる酸根の量はアルミナゲル中の $Al_2O_3$ に対して酸根/ $Al$ のモル比が0.001〜0.12の範囲であるが、取得するアルミナゾルの形態、例えば高 $Al_2O_3$ 濃度でしかも極めて経時安定性がすぐれたアルミナゾルを製造する場合には酸根/ $Al$ のモル比が約0.002〜0.02であることが好ましく、また水熱処理時の解離性能が著しくすぐれ、かつ得られるアルミナゾルが高 $Al_2O_3$ 濃度の状態で多少経時増粘性を示すゾルを取得するには酸根/ $Al$ のモル比が約0.02〜0.10の範囲で制御するのが適当である。酸根/ $Al$ のモル比を約0.02以上とする場

合再び水にて所望の $Al_2O_3$ 濃度のアルミナゲルスラリーに転化され、本発明の方法に従って水熱処理されるが、適当な乾燥状態にあるアルミナゲルを使用することにより、水熱処理に際してアルミナゲルが膨潤し、高粘性化されることがなく容易に解離させ、 $Al_2O_3$ 含有率約30重量%までの任意の濃度のアルミナゾルを製造することができる。

本発明の実施に当っては以上の方法により取得されたアルミナゲルを酸根/ $Al$ のモル比が0.001〜0.12となる量の一個の無機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩の存在下に水熱処理することにより高 $Al_2O_3$ 濃度化され、経時安定性の優れたアルミナゾルが得られる。

本発明方法の水熱処理の実施に当り使用される一個の無機酸としては塩酸、硝酸、塩素酸、過塩素酸、臭化水素酸、炭化水素酸などであるが、弗酸は適当ではない。又これらの酸の水溶性アルミニウム塩としては塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩化アルミニ

合にはアルミナゲルのほぼ100%が容易に解離され、得られるゾルはきわめて清澄であり、残渣の過剰操作などは必要がない。以上の範囲内において酸根/ $Al$ のモル比を適宜変更することにより水熱処理後取得されるアルミナゾルは同一 $Al_2O_3$ 濃度でも粘度は異なり、一般には酸根/ $Al$ のモル比が高くなるほどアルミナゾルの粘度は上昇する。

以上のごとく一個の無機酸、酸根/ $Al$ のモル比を用いて水熱処理することにより、従来品にくらべ高 $Al_2O_3$ 濃度化され経時安定性が優れた任意の所望の粘度を有するアルミナゾルを取得することができるが、弗酸や二個以上の酸根を用いたのでは本発明の期待する効果が得られずまた酸根/ $Al$ のモル比が0.001未満では解離が著しく困難となり、水熱処理後の残渣とゾルとの分離も難かしく生産性が低下し、かつアルミナゾルへの転化率も低い。また酸根/ $Al$ のモル比が0.12を越えると繊維状アルミナの生成が起こるものと考えられ、水熱処理に際し、一旦解

固されてもすぐにゲル化してしまったり、例えばゾルが得られても経時安定性が著しく劣る。アルミナゲルスラリーの水熱処理に際して共存させる一価の無機酸またはこれらの酸の水溶性アルミニウム塩は水熱処理前のアルミナゲルスラリー調整時に必要量添加してもよいし、また原料アルミナを得る過程、すなわち水熱処理の際使用される一価の無機酸のアルミニウム化合物を酸性物質として用い、当量以下のアルカリ性物質で中和して一価の酸根が適当量結合したアルミナゲルを生成せしめ、このアルミナゲルは後の水熱処理の際の所定量の残存酸根が存在する限り、そのまま新しく酸根を添加することなく、あるいは不足量を補充して水熱処理することもできる。後者の方法は中和反応で取得される酸根が残存するアルミナゲルは洗浄、乾燥過程で酸根が洗い出されたり、又除去されずかつ解膠性の点でも有利であるため前者の方法にくらべ操作が簡便となり好ましい実施態様である。本発明の水熱処理は約 $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましく

は約 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度にて約15分間～7時間、好ましくは約30分～4時間実施される。処理温度が約 $120^{\circ}\text{C}$ より低温度では解膠に長時間を要し、また約 $300^{\circ}\text{C}$ より高温度になると急冷設備、高压容器などを必要とするので望ましくない。

以上の条件により水熱処理を行なうとアルミナゲルスラリーは徐々に解膠し乳白色から乳白色半透明状に変わり、しかも約30重量%までの任意のアルミナ濃度、任意の粘度のアルミナゾルを製造することができる。

以上により取得されるアルミナゾルの粘度は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が25重量%のゾルの場合 $20^{\circ}\text{C}$ で約50 cp (センチポイズ) から数100 cpの高粘度のものまで、また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が10重量%のゾルの場合数cpという極めて低粘度のものから約100 cpという比較的高粘度のものまで任意の所望の粘度を有するアルミナゾルを製造することができ、しかもこれらのゾルは3ヵ月以上放置してもゲル化することなく非常に安定なも

のである。

このアルミナゾルはX線回折、及び電子顕微鏡観察の結果、パーマイト型結晶格子を有する約 $0.1\sim 0.02\mu$ の大きさの板状物が分散乃至集合状態にあり、塊状状態のものではない。

このようにして生成されたアルミナゾルはそのまま分散液としての用途に用いることもでき、また噴霧乾燥あるいは蒸発乾燥などの手段により乾燥して粉末化した後、水に再分散させてゾルに転化させるかまたは粉末のまま用いることもできる。

以上詳述したごとく本発明の方法によれば公知方法に比較して極めて低粘度のものから高粘度の、高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度でかつ経時安定性のすぐれた乳白色半透明のアルミナゾル、また再分散性のすぐれたアルミナ粉末を与えるアルミナゾルを製造することができる。

本発明により製造されたアルミナゾルは電気、電子工業および陶磁器、搪物工業における耐熱性バインダー、化粧品、医薬品における軟膏類

の配合ベース、エアゾール製品、玻璃工業における風合改良、毛玉防止、ペイント、顔料、印刷インクの乳化剤、安定剤、接着性向上剤、樹脂、紙類の表面コーティング剤、サイズ剤、石油工業における触媒担体等として特に有用である。

以下に実施例により本発明方法を更に詳細に説明するが、本発明方法はこれにより限定されるものではない。

実施例1

$\text{Al}_2\text{O}_3$  10.2重量%、 $\text{OH}/\text{Al}$  (当量比) 0.547の塩基性塩化アルミニウム水溶液の各々100重量部に第1表に示す酸根/ $\text{Al}$ モル比となる量の未反応の塩素酸根が残存するように4.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液の必要量を各々 $20^{\circ}\text{C}$ にて反応させ、生じたアルミナゲルを約1時間同温度で熟成した後洗浄、ろ過し、得られたケーキを $120^{\circ}\text{C}$ のエアバス中で乾燥して乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有率は第1表に示す。

第 1 表

実験 No	酸液/Al (モル比)	乾燥ソーダ 使用量 (重量%)	乾燥ゲル Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量 (重量%)
1	0.0008	434.6	74.3
2	0.002	434.3	74.5
3	0.02	429.7	71.4
4	0.05	421.6	70.6
5	0.10	408.4	73.4
6	0.20	381.9	72.8

引き続き得られた乾燥ゲルを水にて第2表に示した濃度のアルミナゲルスラリーに調整し、調整された各アルミナゲルスラリーをオートクレーブ中に移し150-160℃の温度で2時間水熱処理した。

その結果得られたアルミナゾルの性状を第2表に示す。

第 2 表

実験 No	スラリー Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸液/Al (モル比)	外 観	形 状	経時安定性 (99/20℃)					
						10日目	30日目	40日目	90日目	180日目	360日目
						10日目	30日目	40日目	90日目	180日目	360日目
1 (比較例)	2	15.5	0.0008	白色	板状	2/	49	55	74	—	—
2	2	23.7	0.002	乳白色	板状	49	77	16	20	20	20
3	3	15.0	0.02	乳白色	板状	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
4	4	10.2	0.05	乳白色	板状	7	20	23	25	27	27
5	5	10.1	0.10	乳白色	板状	104	443	1,160	2,330	3,620	3,620
6 (比較例)	6	10.2	0.20	乳白色	板状	—	—	—	—	—	—

※ 電子顕微鏡観察による。

## 実施例 2

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.46 重量%, NO<sub>3</sub>/Al (当量比)

0.637 の塩基性硝酸アルミニウム水溶液 100 重量部に NO<sub>3</sub> として 2.43 重量部の炭酸アンモニウム水溶液 123 重量部を約 10℃にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめて生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後硝酸根の除去が見い出されなくなるまで洗浄し、引き続き通過し得られたケーキを 100℃のエアーバス中で乾燥して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 68.1 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分割して第3表に示した酸液/Al (モル比)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度となるごとく希硝酸中に溶解せしめアルミナゲルスラリーを調整した。

次いでこれらのアルミナゲルスラリーをガラス製オートクレーブ中に移し 150-160℃の温度で 3 時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第3表に示す。

第 3 表

実験 No	スラリー Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸液/Al (モル比)	外 観	形 状	経時安定性 (99/20℃)					
						10日目	30日目	40日目	90日目	180日目	360日目
						10日目	30日目	40日目	90日目	180日目	360日目
1 (比較例)	2	19.3	0.0008	白色	板状	24	63	69	80	87	87
2	2	23.5	0.002	乳白色	板状	63	44	58	93	220	220
3	3	18.0	0.02	乳白色	板状	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
4	4	10.4	0.05	乳白色	板状	19	20	23	25	28	28
5	5	10.3	0.10	乳白色	板状	108	443	1,230	2,420	3,790	3,790
6 (比較例)	6	10.1	0.20	乳白色	板状	—	—	—	—	—	—



実施例3

$Al_2O_3$  10.36 重量部、 $NO_3/Al$  (当量比) 1.01 の硝酸アルミニウム水溶液各々 100 重量部に第4表に示す濃度の  $Al_2O_3$  (モル比) となる量の未反応の硝酸根が残留するように 10.18 重量部の炭酸カリウム水溶液の所要量を各々 30℃にて反応させ、生じたアルミナゲルを約1時間同温度で熟成後洗浄、押過し、得られたケーキを120℃のエアース中で乾燥して乾燥ゲルを得た。 $Al_2O_3$  の所要量ならびに乾燥ゲルの  $Al_2O_3$  含有率を第4表に示す。

第4表

濃度	濃度 / $Al_2O_3$ (モル比)	炭酸カリウム 使用量 (重量部)	乾燥ゲル $Al_2O_3$ 含有率 (重量%)
1 (比較例)	0.0008	417.9	71.2
2	0.03	413.9	70.3
3	0.06	409.7	70.7
4	0.10	404.2	70.1
5 (比較例)	0.20	390.4	70.2

第5表

濃度	$Al_2O_3$ (重量%)	濃度/ $Al_2O_3$ (モル比)	乾燥安定性 (90/20℃)					性状
			10日	20日	30日	40日	50日	
1 (比較例)	5.9	0.0008	4.3	6.7	26	99	42	塊状
2	10.0	0.03	6.7	6.7	36	44	6.7	塊状
3		0.06	6.7	6.7	36	44	6.7	塊状
4		0.10	6.7	6.7	36	44	6.7	塊状
5 (比較例)		0.20	6.7	6.7	36	44	6.7	塊状

特開 昭55-27824(7)

引き続き得られた乾燥ゲルの各々を  $Al_2O_3$

濃度として10%のアルミナゲルスラリーと  
なるとく水にて調製した後、オートクレー  
プ中に移し150~160℃の温度で1.5時間水  
熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を  
第5表に示す。

実施例4

$Al_2O_3$  4.35 重量部、 $OH/Al$  (当量比) 1.02 の塩化アルミニウム水溶液 100 重量部に 16.03 重量部の炭酸カリウム水溶液 119 重量部を約 40℃にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめ、生じたアルミナゲルを約1時間熟成後、塩酸根の流出が見られなくなるまで洗浄し、引き続き押過し得られたケーキを110℃のエアース中で乾燥して  $Al_2O_3$  68.41 重量部の乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを分別して第6表に示した濃度の  $Al_2O_3$  (モル比) および  $Al_2O_3$  濃度が10重量部となるとく希塩酸中に添加せしめてアルミナゲルスラリーを調製した。

次いで、これらのアルミナゲルスラリーを  
ガラス製オートクレープに移し150~160℃  
の温度で1.5時間水熱処理をした。

その結果得られたアルミナゾルの性状を第  
6表に示す。

第 6 表

No	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸液/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	外 観	水 分	経時安定性 (sp/20℃)				
					1日目	10日目	30日目	40日目	70日目
1	5.7	0.025	白色	水	4.8	7.0	7.0	7.0	7.1
2	10.0	0.03	乳白色	板状	7.0	7.0	7.0	7.0	7.1
3		0.06			30	41	53	64	72
4		0.10			110	470	1,220	2,470	3,510
5 (乾燥)		0.20			ゲル化	—	—	—	—

第 7 表

No	酸液/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	アルカリ性物質			乾燥ゲル (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%)
		種 類	濃 度 (重量%)	使用量 (重量部)	
1	0.03	水酸化アンモニウム	2.24 (NH <sub>3</sub> として)	124.0	72.6
2		重炭酸ナトリウム	5.60	123.4	72.1
3		アルミン酸 ナトリウム	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.43 Na <sub>2</sub> O 1.15	433.5	72.9
4		水酸化ナトリウム	5.35	123.0	72.7

引き残しを得られた乾燥ゲルを水にて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度として 1.0 重量部のアルミナゲルスラリーとなるごとく調製し、調製された各アルミナゲルスラリーをオートクレーブ中に移し、150~160℃の温度で2時間水蒸気処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を第8表に示す。

第 8 表

No	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸液/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	外 観	形 状	経時安定性 (sp/20℃)				
					1日目	10日目	30日目	40日目	70日目
1	10.0	0.03	乳白色	板 状	6.7	6.7	6.7	6.8	6.8
2					6.6	6.7	6.7	6.7	6.7
3					7.1	7.1	7.1	7.1	7.2
4					7.3	7.3	7.4	7.4	7.4

実施例 6

実施例4で用いた塩化アルミニウム水溶液 100重量部に酸液/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (モル比) 0.03となる量の未反応の塩素酸根が残留するようにNH<sub>3</sub>として3.71重量部の炭酸アンモニウム/19.5重量部を約30℃にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめ、生じたアルミナゲルを約1時間熟成後、洗浄、伊通し得られたケーキを7.5℃のエアーバス中で乾燥してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40.5重量部の乾燥ゲルを得た。引き残しを得られた乾燥ゲルを水にてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度として1.5重量部のアルミナゲルスラリーとなるごとく調製した

特開 昭55-27824(8)

以上、実施例1~4の結果より特定の酸液/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (モル比) において経時安定性がすぐれ且つ任意の粘度のアルミナゾルの調製が可能であることが明らかである。

実施例 5

実施例2で用いた塩素性硝酸アルミニウム水溶液の各々100重量部に酸液/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (モル比) 0.03となる量の未反応の硝酸根が残留するように第7表に示すアルカリ性物質の所要量を各々30℃にて攪拌しながら徐々に添加、反応せしめ、生じたアルミナゲルを約1時間熟成後、洗浄、伊通して得られたケーキを110℃のエアーバス中で乾燥して乾燥ゲルを得た。乾燥ゲルの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率を第7表に示す。

後、オートクレーブ中に移し徐々に昇温し  
150~160℃の温度で2時間水熱処理をした。  
その結果、得られたアルミナゾルの性状を  
第9表に示す。

第 9 表

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸根/Al (モル比)	外観	形状	経時安定性 (cp/20℃)				
				1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
15.0	0.03	乳白色	板状	23	26	35	56	113

実施例 7

4.05重量%の塩酸 94.0重量部に酸根/Al  
(モル比) 0.07となる量の未反応の塩素酸が  
残留するように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.86重量%, H<sub>2</sub>O 4.67  
重量%のアルミン酸カリウム100重量部を  
40℃にて攪拌しながら徐々に添加、反応せ  
しめ生じたアルミナゲルを約2時間熟成後、  
洗浄、ろ過し得られたケーキを70℃のエア  
ーバス中で乾燥して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 57.3重量%の乾燥  
ゲルを得た。引き続き得られた乾燥ゲルを水  
にて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度として1.0重量%のアルミナ

特開 昭55-27824(9)  
ゲルスラリーとなるごとく調製した後オート  
クレーブ中に移し、150~160℃の温度で1  
時間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を  
第10表に示す。

第 10 表

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸根/Al (モル比)	外観	形状	経時安定性 (cp/20℃)				
				1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
10.0	0.07	乳白色	板状	38	78	133	200	265

実施例 8

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.16重量%, OH/Al (当量比) 0.947  
の塩基性塩化アルミニウム水溶液100重量部に  
13.03重量%の重炭酸カリウム水溶液108重  
量部を30℃にて攪拌しながら徐々に添加、  
反応せしめ、生じたアルミナゲルを約1時間  
熟成後、塩素酸の流出が見られなくなる迄洗  
浄し、引き続きろ過し得られたケーキを120

℃のエアース中で乾燥して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72.4重量  
%の乾燥ゲルを得た。次いでこの乾燥ゲルを  
分割して酸根/Al (モル比) 0.03、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃  
度1.5%となるごとく第11表に示した酸、  
又は之等の酸のアルミニウム塩中に添加せし  
めアルミナゲルを調製した後、オートクレー  
ブ中に移し150~160℃の温度で2時間水熱  
処理をした。

その結果、得られたアルミナゾルの性状を  
第11表に示す。

第 11 表

No	酸又は酸の アルミニウム塩	ゾルの性状								
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	酸根/Al (モル比)	外 観	形状	経時安定性 (cp/20℃)				
						1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
1	塩 酸	15.0	0.03	乳白色	板状	25	28	38	61	123
2	塩化アルミニウム					23	25	36	55	110
3	塩基性 塩化アルミニウム					25	29	38	60	125
4	硝 酸					21	24	32	51	103
5	硝酸アルミニウム					26	29	40	63	128
6	塩基性 硝酸アルミニウム					23	25	34	52	108

$Al_2O_3$  4.3/重量%,  $BO_3/Al$  (当量比) 1.01 の硝酸アルミニウム水溶液 100重量部に  $OH_3$  として 3.77% の炭酸アンモニウム 115.5 重量部を  $50^\circ C$  にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめ、生じたアルミナゲルを約 2 時間熟成後、硫酸根の流出が見られなくなるまで洗浄し、引き続き得られたケーキを  $100^\circ C$  のエアース中で乾燥して  $Al_2O_3$  63.7 重量部の乾燥ゲル 6.7 重量部を得た。次いでこの乾燥ゲル 6.7 重量部を  $Al_2O_3$  0.3/重量%,  $OH/Al$  (当量比) 1.02 の塩化アルミニウム水溶液 37.1 重量部中に添加して  $Al_2O_3$  1.0 重量%, 硫酸根/Al (モル比) 0.08 のアルミナゲルスラリーを調製した後オートクレーブ中に移し  $150 \sim 160^\circ C$  の温度で 1 時間水熱処理をした。その結果、得られたアルミナソルの性状を第 12 表に示す。

スラリーを調製した後、オートクレーブ中に移し  $150 \sim 160^\circ C$  の温度で 30 分間水熱処理をした。

その結果、得られたアルミナソルの性状を第 13 表に示す。

第 13 表

$Al_2O_3$ (重量%)	硫酸根/Al (モル比)	外観	形状	経時安定性 (cp/20°C)				
				1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
10.0	0.1	乳白色	長片板状	118	500	1,310	2,630	4,070

## 実施例 11

実施例 3 の低 2 で得たアルミナソルを入口ガス温度  $130^\circ C$ 、出口ガス温度  $55^\circ C$  で噴霧乾燥し、アルミナ粉末を製造した。その結果得られたアルミナ粉末の性状は次のようであった。

$Al_2O_3$  含有率: 63.7 重量%

形状: 球状

平均粒子径:  $2.0 \mu$

$Al_2O_3$ (重量%)	硫酸根/Al (モル比)	外観	形状	経時安定性 (cp/20°C)				
				1日目	10日目	30日目	60日目	90日目
10.0	0.08	乳白色	板状	55	185	430	790	1,320

## 実施例 10

$Al_2O_3$  4.58 重量%, 硫酸根/Al (当量比) 1.01 の硝酸アルミニウム水溶液 100 重量部に  $OH_3$  として 3.77 重量% の水酸化アンモニウム 129 重量部を  $10^\circ C$  にて攪拌しながら徐々に添加反応せしめ、生じたアルミナゲルを約 1 時間熟成後、硫酸根の流出が見られなくなるまで洗浄し、引き続き所過し得られたケーキを  $90^\circ C$  のエアース中で乾燥して  $Al_2O_3$  56.9 重量部の乾燥ゲル 8.0 重量部を得た。次いでこの乾燥ゲル 8.0 重量部を  $Al_2O_3$  2.93 重量%,  $BO_3/Al$  (当量比) 1.01 の硝酸アルミニウム水溶液 53 重量部中に添加して  $Al_2O_3$  1.0 重量%, 硫酸根/Al (モル比) 0.1 のアルミナゲ

これらのアルミナ粉末を  $Al_2O_3$  濃度として 1.5 重量% となるように  $1.5^\circ C$  の水に添加し 5 分間攪拌、再分散させた。

その結果、得られたアルミナソルの性状及び比較のため市販の分散性アルミナ粉末を上記と同様にして再分散させアルミナソルとした結果も合わせ第 14 表に示す。

第 14 表

	$Al_2O_3$ (重量%)	分散率 (%)	外観	形状	経時安定性 (cp/20°C)			
					1日目	5日目	30日目	90日目
本発明品	15.0	99.8	乳白色	板状	21	23	33	104
市販品	12.8	85	白色	板状	70	ゲル化	—	—

第 14 表より本発明品は市販品と比較しても分散率が優れており、またソルの経時安定性も優れていることが明らかである。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 審 (自発)

昭和 53 年特許願第 98318 号 (特開昭  
55- 27824 号 昭和 55 年 2 月 28 日  
発行 公開特許公報 55- 279 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 1 )

昭和 59 年 7 月 3 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 98318 号

2. 発明の名称

アルミナゾルの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

名 称 住友アルミニウム製錬株式会社 (他 1 名)

代表者 永 井 平 蔵

4. 代理人

居 所 東京都中央区日本橋 2 丁目 7 番 9 号

住友アルミニウム製錬株式会社技術部内

氏 名

特許庁

59. 7. 3

山内二雄  
水取

Int. Cl. .

C01F 7/34

識別記号

庁内整理番号

7106-4C

5. 補正により増減する発明の数 なし

別紙

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な  
説明の欄

7. 補正の内容

1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

2) 明細書第 15 頁第 12 行および第 13 行の「酸  
根」を「酸根」と補正する。

以 上

特許請求の範囲

1) 少なくとも一方がアルミニウム化合物である  
酸性物質とアルカリ性物質との液相中和反応に  
よって得られるアルミナゲルを酸根/A 2 のモ  
ル比が 0.001~0.12 となる量の一価の  
無機酸又はこれらの酸の水溶性アルミニウム塩  
の存在下に水熱処理することを特徴とするアル  
ミナゾルの製造法。

2) 酸性のアルミニウム化合物をアルカリ性物質  
で中和する特許請求の範囲第 1 項記載の記載の  
方法。

3) 酸性のアルミニウム化合物が塩化アルミニウ  
ム、硝酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウ  
ム、塩基性硝酸アルミニウムのいずれかである  
特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

4) アルカリ性物質がアルカリ金属、アルカリ土  
金属又はアンモニアの水酸化物、炭酸塩、重炭  
酸塩、亜硫酸塩、ホウ酸塩のいずれかである特  
許請求の範囲第 2 項記載の方法。

- 2 完 -

- 5) 液相中和反応によって得られたアルミナゲルを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有率が約 15 ~ 90 重量% になるごとく一旦乾燥して水熱処理する特許請求の範囲第 1 ~ 4 項記載の方法。
- 6) アルミナゲルを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有率が約 55 ~ 80 重量% となるごとく乾燥する特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- 7) 水熱処理の際の酸根 / Al のモル比が 0.002 ~ 0.10 である特許請求の範囲第 1 ~ 6 項記載の方法。
- 8) 水熱処理を約 120 ~ 300 °C の温度にて実施する特許請求の範囲第 1 ~ 7 項記載の方法。
- 9) 一価の無機酸が塩酸または硝酸である特許請求の範囲第 1 ~ 8 項記載の方法。
- 10) 一価の無機酸の水溶性アルミニウム塩が塩基性塩化アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムである特許請求の範囲第 1 ~ 8 項記載の方法。
- 11) 一価の無機酸のアルミニウム化合物を当量以下のアルカリ性物質で中和して、一価の酸根が

後の水熱処理に際して必要とされる量またはそれ以下量残存するアルミナゲルを取得し、一価の無機酸またはそれらの酸の水溶性アルミニウム塩を添加することなく、または必要量を補充添加して水熱処理する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

以 上

- 3 完 -